Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone.

Über die Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Winter

aus Coburg.

Darmstadt.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

1900.

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone.

Über die Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Winter

aus Coburg.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

Darmstadt.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

1900.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0016

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. Thiele, unter dessen überaus anregender und liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimerat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches er stets meiner Ausbildung entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Während die Acetylierungsmethode, unter Zuhülfenahme von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat Hydroxyl gegen Acetyl auszutauschen, lange Zeit bekannt war und viel verwendet wurde, war diejenige, welche durch ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge Schwefelsäure zu dem nämlichen Ziele führt, wenn auch nicht unbekannt, so doch recht wenig benutzt. Und doch ist es gerade letztere Methode, welche meist viel glatter acetylierend wirkt, ja sogar in manchen Fällen[1]) noch Acetylverbindungen liefert, welche sonst überhaupt nicht zu erhalten sind. Der Entdecker dieser Methode war *Franchimont*[2]), welcher durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Cellulose in eine elffach acetylierte Triglucose verwandelte. In allen Fällen jedoch, wo das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure verwandt worden war, hatte es sich nur darum gehandelt, Hydroxylgruppen zu acetylieren, also Derivate zu erhalten, welche leicht wieder ins Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden konnten, in welchen somit eine Veränderung des ihnen zu Grunde liegenden Materials nicht eingetreten war.

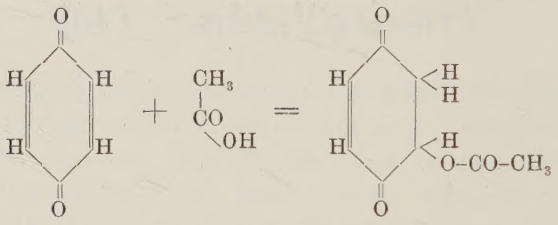
Denn völlig neu war die Beobachtung von *Thiele*[3]), daß bei der Behandlung von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, das Oxyhydrochinontriacetat sich bildete. Hier war ein Körper erhalten worden, aus dem man durch Abspaltung der Acetylgruppen nicht wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten konnte.

Die interessante und überaus glatte Umwandlung jedoch, welche das Benzochinon in Berührung mit Essigsäureanhydrid und einer

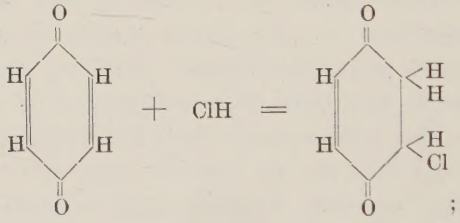
[1]) *Skraup*, Monatshefte, 1898, 458.
[2]) *Franchimont*, Compt. rend. 89, 711 u. Ber. XII, 1941.
[3]) *Thiele*, Ber. 31, 1247.

geringen Menge Schwefelsäure erfährt, legte es nahe, den analogen Versuch auch mit anderen Chinonen anzustellen, und da außerdem eine Lösung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink ähnliche Wirkungen zeigt, so sollte auch das Verhalten der Chinone gegen dieses Gemisch näher untersucht werden.

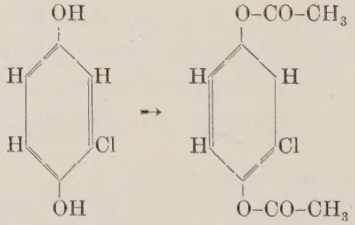
Wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Benzochinon einfach ein Molekül Essigsäure an den Chinonkern addiert wird, etwa in folgender Weise:



und sich dieses Produkt umlagert in Oxyhydrochinonacetat, das nun in der anhydrid-schwefelsauren Lösung sofort ins Triacetat verwandelt wird, so findet man, daß bei der Behandlung von Benzochinon mit Essigsäurehydrid und Chlorzink, einfach ein Molekul Salzsäure an das Chinonmolekül angelagert wird zu:

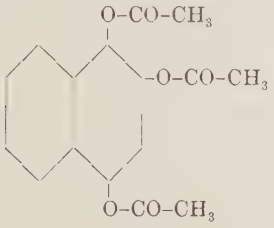


dies lagert sich um in Monochlorhydrochinon, das nun wieder sofort von dem Gemisch acetyliert wird zu:



Monochlorhydrochinondiacetat.

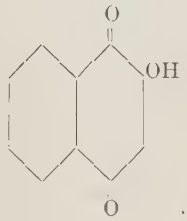
Da die Einwirkung von Essigsäurehydrid und Chlorzink nicht so rapid ist, als die von Anhydrid und Schwefelsäure, so geht auch diese Reaktion nicht unter solcher Wärmeentwicklung vor sich, wie dort, sondern man muß die Reaktionsmasse gelinde auf dem Wasserbad erwärmen. Während man nun hier thatsächlich ein chlorhaltiges Produkt erhält, ist dies bei den Naphtochinonen durchaus nicht der Fall; hier ist es sogar vollständig gleichgültig, ob man Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf α- oder β-Napthochinon, oder ob man Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf α- oder β-Naphtochinon wirken läßt, in jedem Fall erhält man das nämliche Reaktionsprodukt, nämlich:



1, 2, 4 Trioxynaphtalintriacetat,

das bekannte Reduktionsprodukt der «Naphtalinsäure»[1]) in acetylierter Form. An sich war aber die Entstehung gerade dieses Reaktionsproduktes ebensowenig zu erwarten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf β-Naphtochinon, als die eigentümliche Reaktion von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf beide Naphtochinone, besonders im Vergleich mit der analogen Reaktion beim Benzochinon.

Da man auf diese Weise sehr leicht zum Trioxynaphtalintriacetat gelangt — besonders leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf das leicht darstellbare β-Naphtochinon — so ist damit eine gute Methode gegeben, nicht allein das sehr oxydable 1, 2, 4 Trioxynaphtalin zu erhalten, sondern auch sein Oxydationsprodukt, das



Oxynaphtochinon

[1]) *Liebigs* Annalen 154, 324.

Man hat nämlich nur nötig, die alkoholische Lösung des Triacetats unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur Verseifung am Rückflußkühler zu kochen und die erhaltene Lösung sofort in ganz dünnem Strahl in eine stets auf 0^0 gehaltene angesäuerte Bichromatlösung einlaufen zu lassen, welche von einer Turbine in möglichst schneller Bewegung gehalten wird. Das Oxynaphtochinon scheidet sich sofort in feinen Nadeln ab, und man erhält so, wenn man für die nötige Kühlung sorgt, leicht ein Präparat, welches fast vollkommen rein ist, und in einer Ausbeute von 80—90% der Theorie.

Will man das Trioxynaphtalin isolieren, so muß man während der Verseifung einen CO_2Strom durch den Apparat leiten, da ohnehin während der späteren Manipulationen noch eine verhältnismäßig starke Oxydation des Präparates eintritt. Bei raschem Arbeiten gelingt es jedoch leicht, ein nur schwach violettes Reaktionsprodukt zu erhalten, welches aber selbst in völlig trockenem Zustand nicht luftbeständig ist.

Läßt man eine Lösung von diesem Trioxynaphtalin in nicht zu viel Alkohol an der Luft stehen, so färbt sich die Lösung erst tief dunkel. Nach mehrstündigem Stehen jedoch schlägt die Farbe in rubinrot um, und es scheiden sich halbcentimetergroße rubinrote Krystalle aus der Lösung ab, welche nichts anderes sind als krystallisiertes Oxynaphtochinon. In ebensolchen rubinroten Krystallen[1]) erhält man das wie oben dargestellte Oxynaphtochinon, wenn man es aus Eisessig umkrystallisiert und allmählig erkalten läßt. Kühlt man dagegen die Lösung in Eisessig rasch ab, so krystallisiert es in kleinen gelben Krystallen.

Wenn man das Oxynaphtochinon nun wieder der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unterwirft, so könnte man denken, daß dies Gemisch genau wieder so wie das erste Mal wirken würde und daß vielleicht ein Tetraoxynaphtalinderivat enstehen würde. Dies geschieht nun nicht, sondern das Oxynaphtochinon wird einfach acetyliert und dabei bleibt die Einwirkung stehen. Es entsteht also lediglich:

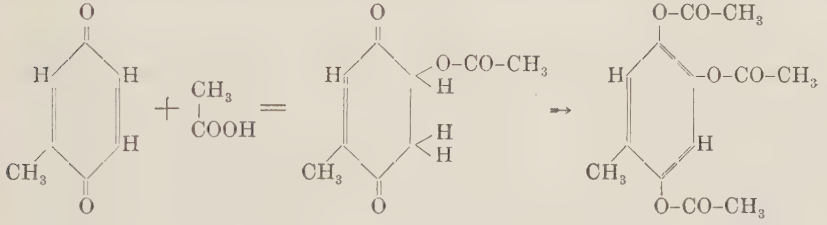
---

[1]) *Baltzer*, Ber. 14, 1900.

Oxynaphtochinonacetat.

Auch Essigsäureanhydrid und Chlorzink wirkt auf die gleiche Weise. Es ist dies der nämliche Körper, welchen man auch durch einfaches Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäureanhydrid erhält.

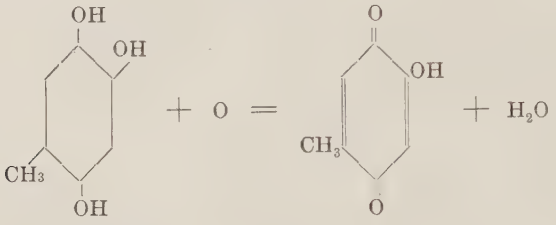
Behandelt man Toluchinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, so wird dies glatt in Trioxytoluoltriacetat verwandelt. Die Hauptreaktion geht wieder verhältnismäßig sehr rasch und unter starker Wärmeentwicklung vor sich, wie beim Benzochinon. Da nun durch die Methylgruppe das Molekül seine symmetrische Struktur verloren hat, so können drei verschiedene isomere Trioxytoluole hier entstehen. Wie weiter unten bewiesen wird, verläuft die Reaktion folgendermaßen;



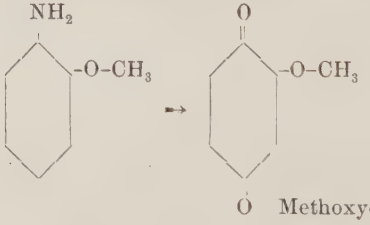
Trioxytoluoltriacetat.

Das Trioxytoluoltriacetat teilt die Eigenschaft des Oxyhydrochinontriacetats, bereits von kalter Sodalösung teilweise verseift zu werden. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rosa von dem Alkalisalz des weiter unten zu besprechenden Oxytoluchinons, welch letzteres sich durch Verseifung geringer Mengen des Acetylderivates und gleichzeitige Oxydation in der alkalischen Lösung bildet. Kocht man das Trioxytoluoltriacetat in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, so gelingt es leicht, daraus das Trioxytoluol zu isolieren. Dies ist nur wenig oxydabel und bräunt sich nur wenig an der Luft. Als dreiwertiges Phenol ist es leicht löslich in Wasser. Setzt man zu der wässerigen Lösung Eisenchlorid zu, so färbt sich die Lösung erst tief dunkel, auf weiteren Zusatz von Eisen-

chlorid wird sie plötzlich wieder hell und es scheidet sich ein feiner gelber Niederschlag von Oxytoluchinon ab:



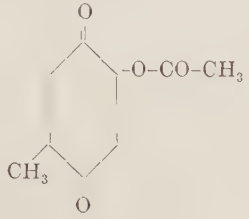
Setzt man nicht genug Eisenchlorid zu, oder gießt man die wässerige Lösung rasch in eine zur völligen Oxydation nicht genügende Eisenchloridlösung, so scheiden sich die cantharidenglänzenden Krystalle des Chinhydrons ab, welche, einmal abgeschieden, nur schwer wieder von Oxydationsmitteln angegriffen werden. Das Oxytoluchinon hat stark sauren Charakter. Seine wässerige Lösung reagiert sauer auf Lackmus. Mit Alkalien bildet es intensiv rot gefärbte Salze; da jedoch das Chinon so ungeheuer empfindlich ist, so ist es nicht möglich, sie zu isolieren. Schon die wässerigen verdünnten Lösungen werden nach kurzer Zeit mißfarben. Das Oxytoluchinon ist das erste bekannte Monooxychinon eines einkernigen Benzolkohlenwasserstoffes in freier Form. Offenbar ist seine Beständigkeit in erster Linie durch die zum Hydroxyl in p. Stelle stehende Methylgruppe bedingt, welche die äußerst leicht angreifbare p. Stelle schützt. So erklärt sich auch, warum das Oxyderivat des Toluchinons gerade beständig ist, im schroffen Gegensatz zum Oxyderivat des Benzochinons, welches nicht isolierbar ist; zwar ist es als Methylderivat bekannt, man erhält es durch Oxydation von o-Anisidin:



Methoxychinon.

Interessant ist, wie wenig sich dieses Methoxychinon von dem Oxytoluchinon unterscheidet, im Schmelzpunkt sowohl als in äußeren

Eigenschaften. Das Oxytoluchinon schmilzt nämlich bei 142° und das Methoxychinon bei 140° und beide sind gelbe Körper von nicht unangenehmem Geruch. Scharf unterscheidet sich jedoch das Oxytoluchinon von diesem durch seinen ausgeprägt sauren Charakter, welcher allen Oxyderivaten von Chinonen eigen ist. Nach den Erfahrungen beim Oxynaphtochinon war nun zu erwarten, daß beim Behandeln des Oxytoluchinons mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure sich das einfache Acetylderivat bilden würde:

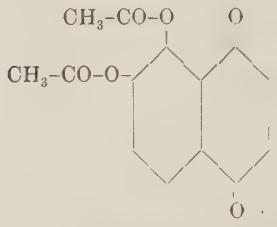


Oxytoluchinonacetat.

In der That kann man dies Derivat nun auch leicht erhalten, wenn man das Oxytulochinon in Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auflöst und die erhaltene goldgelbe Lösung sofort in Wasser gießt. Es scheidet sich dann als gelber pulveriger Niederschlag ab. Völlig anders verläuft jedoch die Reaktion, wenn man das Gemisch nicht sofort in Wasser gießt, sondern mehrere Tage stehen läßt. Dann erhält man ein farbloses Einwirkungsprodukt, welches nichts anderes ist als Tetraoxytuluoltetraacetat. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids und der Schwefelsäure bleibt also nicht bei der einfachen Acetylierung stehen, sondern die analoge Reaktion, welche das Toluchinon in das Trioxytoluoltriacetat verwandelte, geht auch hier vor sich, indem aus Oxytoluchinon das Tetraoxytoluoltetraacetat entsteht. Vergleicht man nun die Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf Benzochinon mit der auf Toluchinon und Oxytoluchinon, so ist bemerkenswert, wie sehr sie sich verlangsamt, indem sie beim Benzochinon Minuten, beim Toluchinon Stunden und beim Oxytoluchinon Tage erfordert.

Bringt man Naphtazarin mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure in Berührung, so verwandelt sich das tief dunkel gefärbte Präparat momentan in einen rein gelben Körper, welcher sich mit dem von *Zincke*[1]) beschriebenen:

[1]) *Liebigs* Annalen 286, 36.



Naphtazarindiacetat,

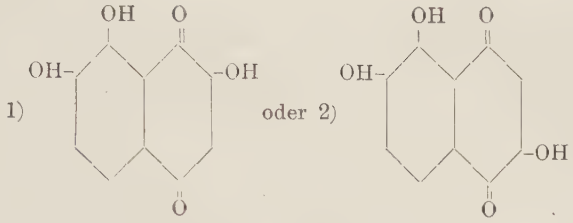
vom Schmelzpunkt 189° [1]) als identisch erwies. Auch hier hätte man, da das Naphtazarin ein Dioxy-α-Naphtochinon ist, erwarten sollen, daß man gerade so schnell, wie α-Naphtochinon in Trioxynaphtalintriacetat verwandelt wird, hier das Pentaoxynaphtalinpentaacetat erhielte, umsomehr als die beiden Hydroxylgruppen nicht direkt mit dem chinoïden Teil des Moleküls in Verbindung stehen. Man kann nun auch hier thatsächlich zum Pentaoxynaphtalinpentaacetat gelangen, wenn man nämlich das Diacetat des Naphtazarins in feiner Verteilung in eine Essigsäureanhydrid-Schwefelsäurelösung einträgt und das Reaktionsgemisch sehr lange stehen läßt, bis beim Eingießen einer Probe in Wasser ein Niederschlag herausfällt, welcher durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren sich in ein rein weißes Krystallpulver verwandelt. Da das Naphtazarindiacetat ganz ähnliche Lösungsverhältnisse Alkohol gegenüber zeigt, wie das Pentaoxynaphtalinpentaacetat, so ist es unmöglich, bei zu früh unterbrochener Einwirkung, beide Produkte durch Umkrystallisieren von einander zu trennen. Bei der Verseifung des Pentaoxynaphtalinpentaacetates wurde, da das Pentaoxynaphtalin weniger Interesse bot, gleich auf das zugehörige Trioxynaphtochinon hingearbeitet. Es wurde dabei ein unlöslicher amorpher schwarzer Körper erhalten, welchen anscheinend in ihren Arbeiten über das Naphtazarin *Liebermann*[2]) und nach ihm *A. A. de Aguiar* und *Al. G. Bayer*[3]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf 1,5 Dinitronaphtalin ebenfalls erhalten haben. Zieht man das hier erhaltene schwarze Pulver mit Xylol aus, so kann man aus den Auszügen einen schönen roten Körper isolieren, welcher mit Alkalien

[1]) Ber. 28, 1457. *(Liebermann.)*

[2]) *Liebermann*, Ber. 3, 905.

[3]) *Aguiar* und *Al. G. Bayer*, Ber. 4, 439/252.

violette Niederschläge giebt und sich als Trioxynaphtochinon erweist. Die Konstitution dieses Präparates ist zweifelhaft, sie kann sein entweder:



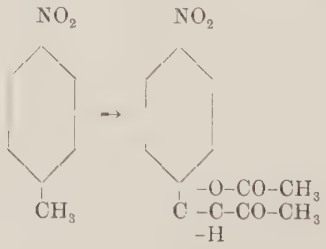
Über die Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Es ist allgemein bekannt, daß Methylgruppen, welche die Seitenketten eines Benzolringes bilden, von Chromsäure in wässeriger Lösung leicht angegriffen und meistens zur Carboxylgruppe oxydiert werden. Führt man jedoch die Oxydation in Essigsäureanhydrid-schwefelsaurer Lösung aus, so gelangt man zu gänzlich anderen Resultaten. Es entstehen hier nämlich, wie bis jetzt an einer ganzen Reihe von Methylderivaten nachgewiesen ist, Aldehyde und zwar in acetylierter Form. Am meisten muß eine solche Reaktion bei den o-Derivaten, z. B. dem o-Xylol, auffallen, welches sich hier in seinem Verhalten vollständig den anderen Methylderivaten anschließt, während es in wässeriger Lösung so leicht angreifbar ist, daß es durch Chromsäure vollständig verbrannt wird. Zugleich beweist die Reaktion auch, wie sehr stabil ein tertiäres Wasserstoffatom sein kann, welches in dieser anhydrid-schwefelsauren Lösung überschüssiger freier Chromsäure zu widerstehen imstande ist. Ja es besteht anscheinend hier nicht einmal große Tendenz, die betreffende Säure zu bilden, denn nur bei einem der bisher untersuchten Methylderivate, dem p-Nitrotoluol, wurde beobachtet, daß als Nebenprodukt stets ein kleiner Teil des Präparates in die betreffende Säure verwandelt war. Es ist dies höchst merkwürdige Verhalten ein deutliches Beispiel dafür, daß die Aufhebung der C=O-Doppelbindung dem H-Atom einen vollständig andern Charakter verliehen hat. Bemerkenswert ist ebenfalls noch, daß als Oxy-

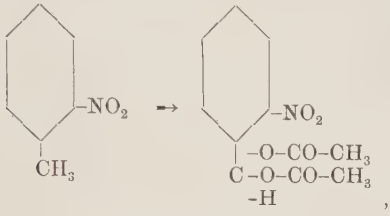
dationsmittel nur Chromsäure anwendbar war, während andere Reagentien dieser Art: z. B. Permanganat, Braunstein oder Bleisuperoxyd auf das Methylderivat überhaupt nicht einwirkten. Permanganat reagierte zwar äußerlich sehr energisch, indem es beim Eintragen unter heftiger Reaktion sofort reduziert wurde. Aber es war nur das Lösungsmittel, welches vom Permanganat angegriffen wurde, denn beim Aufarbeiten der Lösung wurde jedesmal das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Die Oxydationsmethode war überall die nämliche. Eine gewisse Menge Essigsäureanhydrid wird mit Schwefelsäure versetzt und zu der Lösung der zu oxydierende Körper nebst etwas Eisessig hinzugefügt. Der letztere hat die Bestimmung, die Chromsäure wirksamer zu machen, da diese in Eisessig leichter löslich ist als in Essigsäureanhydrid; zugleich soll er die Masse flüssiger erhalten, da nach einiger Zeit eine zähe grüne Schmiere sich abzuscheiden beginnt und sich an die Gefäßwand und an den Rührer dick ansetzt, welcher die Masse in steter Bewegung halten soll. Die Temperatur, welche für die Oxydation erforderlich ist, wird durch Kühlung von außen erreicht. Die Chromsäure wird nach und nach in kleinen Portionen eingetragen. Ist alle Chromsäure hinzugefügt und die Reaktion beendet, so gießt man in Eiswasser ein und erhält so meistenteils die Acetylderivate der betreffenden Aldehyde in fester Form; fällt beim Eingießen in Wasser Nichts aus, so zieht man mit Äther aus, entsäuert mit Soda, verdampft den Äther und überläßt das betreffende Reaktionsprodukt sich selbst. Nach einiger Zeit krystallisiert dann das betreffende Acetylderivat heraus. Zur Darstellung der Aldehyde hat man nur nötig, die Acetylderivate mit Säure zu verseifen und zu isolieren. Es wurden nach dieser Methode dargestellt folgende Aldehyde, resp. ihre Acetylderivate:

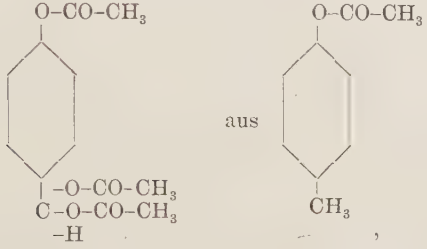
Aus p-Nitrotoluol das p-Nitrobenzaldehyddiacetat:



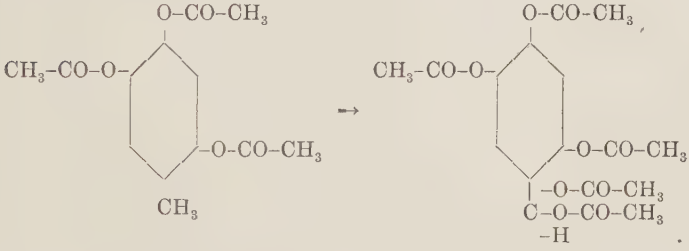
aus o-Nitrotoluol das o-Nitrobenzaldehyddiacetat:



aus p-Kresylacetat das p-Oxybenzaldehydtriacetat:

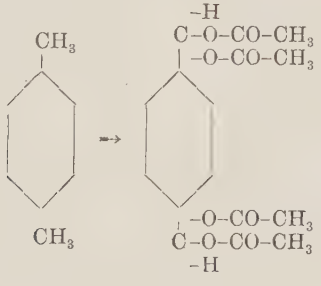


aus Trioxytoluoltriacetat das Trioxybenzaldehydpentaacetat:



Ferner noch folgende Dialdehyde:

aus p-Xylol das Terephtalaldehydtetraacetat:

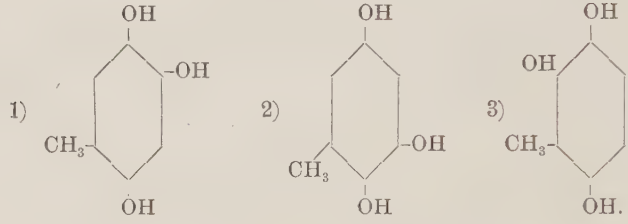


aus m-Xylol das Isophtalaldehydtetraacetat

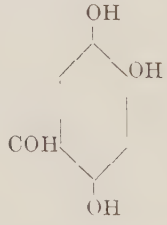
und endlich aus:

o-Xylol das Phtalaldehydtetraacetat.

Das aus Trioxytoluol dargestellte Trioxybenzaldehydpentaacetat diente zur Konstitutionsbestimmung des zu Grunde liegenden Trioxytoluols. Wie oben erwähnt, konnte man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Toluchinon drei verschiedene isomere Oxytoluole erwarten, nämlich:



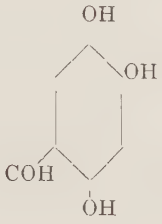
Nun hatte *Gattermann*[1]) vor einiger Zeit durch seine elegante Aldehydsynthese den Trioxybenzaldehyd dieser Konstitution:



durch Anlagerung von Blausäure an Oxyhydrochinon erhalten, und da erwartet wurde, daß dem hier vorliegenden Trioxytoluol die analoge Konstitution zukäme, so mußte, falls diese Annahme richtig war, das durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat in Essigsäureanhydrid-schwefelsaurer Lösung erhaltene Acetylderivat übereinstimmen mit dem Produkt, welches man erhielt, wenn man den *Gattermann*'schen Trioxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelte. In der That erwiesen sich nun beide Präparate als identisch. Sie hatten gleiche Lösungsverhältnisse, gleichen Schmelzpunkt, gleiches Aussehen und gleichen Kohlenstoff- und Wasserstoff-

[1]) *Gattermann*, Ber. 32, 282.

gehalt, welcher dem Trioxybenzaldehydpentaacetat entsprach. Der durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat erhaltene Aldehyd konnte wegen Materialmangels und Oxydierbarkeit nicht isoliert werden, doch wurde zur weiteren Identifizierung mit dem *Gattermann*'schen Aldehyd sein Phenylhydrazon dargestellt und stimmte auch dieses in seinem Schmelzpunkt mit dem dortigen analogen Präparat überein. Demnach waren beide Trioxybenzaldehyde identisch, und da der *Gattermann*'sche Aldehyd mit der größten Wahrscheinlichkeit die Konstitution:



besaß, so mußte auch dem aus Toluchinon erhaltenen Trioxytoluol die analoge Konstitution zukommen, da es möglich war, den nämlichen Aldehyd durch Oxydation daraus zu erhalten.

Die durch Verseifung der betreffenden Acetylderivate erhaltene p-Nitro- und p-Oxybenzaldehyde zeigten die ihnen zugehörigen Schmelzpunkte. Das Verseifungsprodukt von o-Nitrobenzaldehyddiacetat gab mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaktion, auch hatte das hier aus o-Nitrotoluol erhaltene Acetylderivat den nämlichen Schmelzpunkt, wie dasjenige, welches man aus o-Nitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält. Der p-Nitro- und der p-Oxybenzaldehyd wurden noch durch ihre Phenylhydrazone identifiziert.

Durch Oxydation von p-Xylol und m-Xylol erhält man Tere- und Isophtalaldehydtetraacetat, krystallinische Körper, welche beim Verseifen reinen Tere-, beziehungsweise Isophtalaldehyd liefern. Letzterer wurde nach *V. Meyer*'s Angabe[1]) in das Dioxim übergeführt, welches in allen Punkten mit dem dort beschriebenen Produkt übereinstimmt.

Wenn man reines o-Xylol in Essigsäureanhydrid-schwefelsaurer Lösung oxydiert, so erhält man das Tetraacetylderivat des Phtalalde-

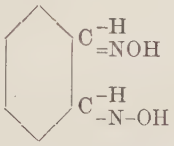
[1]) *V. Meyer*, Ber. 20, 2005.

hyds als weißes, fein krystallinisches Pulver. Zur Verseifung übergießt man das Präparat mit 5%iger Schwefelsäure und destilliert mit Dampf. Es geht eine ganz schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche jedoch im Gegensatz zu dem Dampfdestillat des Tere- und Isophtalaldehydes keine Krystalle absetzt, da der Phtalaldehyd bedeutend löslicher in Wasser ist als seine Isomeren. Durch Essigäther wird er der wässerigen Lösung entzogen und krystallisiert nach Verdunstung des Lösungsmittels in langprismatischen Aggregaten, welche durch Umkrystallisieren aus Ligroin leicht vollständig rein erhalten werden. Der Phtalaldehyd zeigt mehrere sehr charakteristische Eigentümlichkeiten. Streicht man ihn auf Thon, so färbt sich in kurzer Zeit die Scherbe schwach himmelblau und zwar überall da, wo der Phtalaldehyd nicht aufliegt. Auf der Epidermis erzeugt er tief dunkelgrüne Flecken. Ferner zeigt seine wässerige Lösung eine charakteristische und überaus scharfe Reaktion, welche selbst die geringsten Spuren nachzuweisen erlaubt. Versetzt man nämlich die Lösung mit ein paar Tropfen Ammoniak und säuert dann mit Essigsäure an, so färbt sich die Flüssigkeit momentan tief dunkelviolett und es scheidet sich ein äußerst voluminöser, indigoartiger Niederschlag ab, der sich nach kurzem Stehen zu Boden setzt. Da die Reaktion ausbleibt, wenn man Essigsäure im Überschuß und dann wenig Ammoniak zusetzt, so muß man annehmen, daß sich zuerst mit Ammoniak ein Reaktionsprodukt bildet, welches durch Essigsäure dann in den stark gefärbten Niederschlag verwandelt wird. Diese Reaktion ließe sich vielleicht auch zum Nachweis geringer Mengen Ammoniak verwenden. Giebt man zu der Lösung nicht Ammoniak, sondern Benzylamin, so entsteht auf Zusatz von Essigsäure eine pfirsichblütrote Färbung, während keine sichtbare Einwirkung sich bemerkbar macht, wenn man Diäthylamin oder Piperidin in gleicher Weise anwendet.

Der Phtalaldehyd ist ein wohlkrystallisierter Körper von großem Krystallisationsvermögen. *Colson* und *Gautier*[1]) beschreiben den Phtalaldehyd als bei 52° schmelzende hellgelbe Krystalle, eine Angabe, welcher von *V. Meyer* entgegengetreten wurde[2]), der ihn als ein farbloses etwas dickliches Öl beschreibt, welches schwachen Bittermandelöl-

[1]) Compt. rend. 102, 690.
[2]) Ber. 20, 509 (Fußnote).

geruch besitzt. Die Darstellungsmethode ist nicht veröffentlicht. Von Permanganat soll das Öl direkt in Phtalsäure verwandelt werden. Der hier erhaltene Phtalaldehyd zeigt nun allerdings schwachen Bittermandelölgeruch, zugleich aber den Schmelzpunkt von 55—56°. Auch ist er schwach gelblich gefärbt, im Gegensatz zu den farblosen Isomeren. Chromsäure oxydiert ihn zu reiner Phtalsäure. *Münchmeyer* beschreibt[1]) das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf jenen, als Öl beschriebenen, Phtalaldehyd und zwar als feine Nadeln vom Schmelzpunkt 245°. Zur Kontrolle wurde dies Einwirkungsprodukt nun ebenfalls dargestellt und ein in Nadeln aus Alkohol krystallisierendes Produkt erhalten vom Schmelzpunkt 251°, anscheinend also der nämliche Körper. Zwar ergab die ausgeführte Stickstoffbestimmung ein Resultat, welches auf das Dioxim des Phtalaldehyds



stimmen konnte, anders jedoch die angestellte Elementaranalyse, welche zu einer davon vollständig verschiedenen Formel führte. Es ist auch nicht recht begreiflich, daß der Schmelzpunkt des o-Derivates bei 251° liegen soll, während der des analogen m-Derivates bei 180° und des p-Derivates bei 200° liegt. Das bei 251° schmelzende Präparat wurde mit Schwefelsäure übergossen und mit Dampf destilliert, es konnte aber im Destillate keine Spur von Phtalaldehyd mit Ammoniak und Essigsäure nachgewiesen werden, ebenfalls ein Verhalten, welches sich mit dem eines Dioxims kaum vereinigen läßt.

Da nach der oben beschriebenen Methode sowohl Terephtalaldehyd als Isophtalaldehyd in reiner Form erhalten wurden, so ist dies zugleich eine Bürgschaft für den ebenso erhaltenen Phtalaldehyd. Höchst wahrscheinlich ist auch, daß *Colson* und *Gautier*[1]) den Phtalaldehyd schon in Händen gehabt haben.

---

[1]) *Münchmeyer*, Ber. 20, 509.

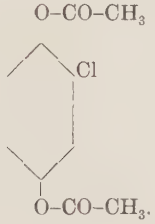
[2]) *Colson* und *Gautier*, compt. rend. 102, 690.

Mag nun auch vorstehende Oxydationsmethode theoretisch interessant sein, so ist sie als Darstellungsmethode, der schlechten Ausbeuten wegen, kaum zu gebrauchen. Mitunter könnte sie jedoch vielleicht zur Konstitutionsbestimmung benutzt werden, um von einem unbekannten Methylderivat rasch zum bekannten Aldehydderivat zu gelangen, wie die oben näher beschriebene Umwandlung von Trioxytoluoltriacetat in Trioxybenzaldehydpentaacetat zeigt.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, sowie von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf Chinone.

Darstellung von Monochlorhydrochinondiacetat.

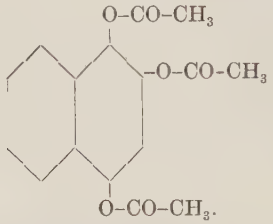


In 2,5 Mol. Essigsäureanhydrid löst man 1,2 Mol. Chlorzink und fügt dazu ein Mol. Benzochinon. Das Chinon löst sich sofort auf. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Dann läßt man erkalten und überläßt die Reaktionsmasse einige Stunden sich selbst. Beim Eingießen in Wasser fällt eine braune ölige Flüssigkeit aus, welche über Nacht zu einer braunen Krystallmasse erstarrt vom Schmelzpunkt 62—65°. Aus Methylalkohol umkrystallisiert erhält man rasch die Verbindung rein vom Schmelzpunkt 71—72°. Rhombische Tafeln.

0,2048 g Substanz gaben 0,1277 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
15,51%	15,39% Cl.

Trioxynaphtalintriacetat aus β-Naphtochinon + Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.



85 g Essigsäureanhydrid werden mit 5—10 cc Schwefelsäure versetzt und in die durch Wasser gekühlte Flüssigkeit allmählig 53 g β-Naphtochinon eingetragen. Die Temperatur wurde auf 30 bis 40° gehalten. Das Chinon löst sich bei jedesmaligem Eintragen sofort auf, indem es der Reaktionsmasse eine dunkelbraune Farbe erteilt. Gegen Ende der Operation giebt man, da die Masse sonst zu dick wird, noch 20 g Essigsäureanhydrid hinzu. Nach kurzem Stehen gießt man in Wasser. Es fällt ein brauner krystallinischer Niederschlag aus in der Menge von ca. 88 g. Man krystallisiert aus Alkohol um. Das reine Präparat zeigt den Schmelzpunkt 134—135°. Nadlige Krystallaggregate.

0,1946 g geben 0,4533 CO_2 und 0,0846 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C: 63,57	63,53
H: 4,63	4,83.

Trioxynaphtalintriacetat aus β-Naphtochinon und Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

In 5—6 Mol. Essigsäureanhydrid löst man 1 Mol. Chlorzink auf und setzt nach und nach 1 Mol. β-Naphtochinon zu. Man erwärmt gelinde auf dem Wasserbad auf 40—50°. Die Reaktionsmasse färbt sich tief dunkel. Das Chinon löst sich allmählich auf; ist alles gelöst, so erwärmt man noch kurze Zeit und läßt dann langsam erkalten. Nach einiger Zeit gießt man in Wasser. Das ausfallende schwarzbraune Öl erstarrt beim Rühren mit dem Glasstab allmählich, doch ist das auf diese Art erhaltene Trioxynaphtalintriacetat bedeutend unreiner als das mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure

erhaltene Rohprodukt. Man reinigt das Produkt durch Kochen mit Tierkohle und Krystallisation aus Alkohol. Schmelzpunkt des reinen Präparates 134—135°.

0,1918 g gaben 0,4460 CO_2 und 0,0830 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C: 63,57	63,42
H: 4.63	4,80.

Trioxynaphtalintriacetat aus α-Naphtochinon und Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

2 g α-Naphtochinon wurden in 10—15 g Essigsäureanhydrid gelöst und dazu eine Auflösung von Chlorzink in Essigsäureanhydrid hinzugefügt und dies Gemisch auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt. Beim Eingießen in Wasser wurde eine körnige, von unverändertem Ausgangsmaterial noch etwas gelblich gefärbte Masse erhalten, welche einmal aus Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 134—135° annahm.

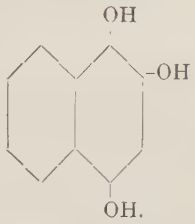
0,1680 g gaben 0,3915 CO_2 und 0,0735 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C: 63,57	63,55
H: 4,63	4,86.

Trioxynaphtalintriacetat aus α-Naphtochinon und Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Eine Probe α-Naphtochinon wurde in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingetragen. Das Chinon löste sich sofort auf, und beim Eingießen in Wasser fiel ein weißes Produkt aus, welches sich als Trioxynaphtalintriacetat erwies. Aus Alkohol krystallisiert, zeigte es den konstanten Schmelzpunkt 134—135°.

Trioxynaphtalin.



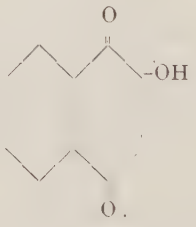
20 g Trioxynaphtalintriacetat werden in der eben nötigen Menge

Alkohol gelöst, etwas Wasser und dann 10 cc Salzsäure hinzugefügt und am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe sich vollständig klar in Wasser löst. Während der Verseifung leitet man einen CO_2Strom durch den Apparat. Ist alles verseift, so gießt man in Wasser und äthert möglichst rasch mit Essigäther aus, da das Trioxynaphtalin ungeheuer oxydabel ist. Der verdampfte Essigäther hinterläßt eine tief dunkelviolette Flüssigkeit, welche man im Exsiccator über Natronkalk von den letzten Spuren Essigsäure befreit. Man kann auch zu demselben Ziel gelangen, wenn man auf den noch warmen Rückstand einen kräftigen CO_2Strom bläst; die Masse erstarrt zu einem Magma von rötlichen Krystallnadeln, welches mit einer dunkeln Flüssigkeit durchtränkt ist. Auf Thon verrieben, erhält man daraus ein trockenes, violett aussehendes Krystallpulver. Durch Krystallisation aus viel Benzol erhält man das Trioxynaphtalin in fast farblosen Nadeln, welche sich jedoch auch in vollständig trockenem Zustande an der Luft oxydieren. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Präparates lag bei 154°. In Wasser, Chloroform, Alkohol, Äther leicht löslich.

0,2110 g gaben 0,5280 CO_2 und 0,0916 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3$:	Gefunden:
C: 68,18	68,24
H: 4,54	4,82.

Oxynaphtochinon aus Trioxynaphtalin durch Oxydation an der Luft.



Läßt man eine Lösung von Trioxynaphtalin in nicht zu viel Alkohol an der Luft stehen, so färbt sie sich erst tief dunkel. Nach geraumer Zeit scheiden sich aber rubinrote Krystalle aus der alkoholischen Lösung ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 186—188° zeigen und bei 190° sich zersetzen. Dieselben bestehen aus Oxynaphtochinon.

0,2127 g gaben 0,5374 CO_2 und 0,0685 H_2O.

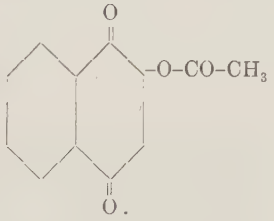
Berechnet für $C_{10}H_6O_3$:	Gefunden:
C: 68,96	68,90
H: 3,44	3,57.

Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht, verwandelten sich die roten Krystalle in das Oxynaphtochinonacetat, welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, den konstanten Schmelzpunkt von 129—130° zeigte.

Darstellung von Oxynaphtochinon durch direkte Oxydation des Trioxynaphtalins.

Zur Darstellung von Oxynaphtochinon löst man das Trioxynaphtalintriacetat in der nötigen Menge Alkohol und kocht nach Hinzufügung von etwas Wasser und der nötigen Menge Salzsäure wie bei der Darstellung von Trioxynaphtalin, bis zur vollständigen Verseifung. Die erhaltene warme Lösung läßt man nun direkt in eine überschüssige, angesäuerte Bichromatlösung eintropfen, welche durch eingeworfene Eisstücke stets auf 0° gehalten wird. Durch eine gut wirkende Turbine wird die Bichromatlösung fortwährend in rascher Bewegung gehalten. Sofort beginnt das Oxynaphtochinon sich in Gestalt von gelben, feinen Nadeln abzuscheiden, welche, wenn man gut gearbeitet hat, fast völlig rein sind. Die Ausbeute erreicht leicht 83% der Theorie. Zur Reinigung krystallisiert man das gelbe Präparat aus Eisessig, dann aus Alkohol. Es krystallisiert aus Eisessig beim allmähligen Abkühlen in roten Krystallen[1]), schnell abgekühlt dagegen in gelben Nadeln.

Oxynaphtochinonacetat aus Oxynaphtochinon und Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.



[1]) *Baltzer*, Ber. 14, 1900.

In 50 g Essigsäureanhydrid und 1,5 cc Schwefelsäure wurden 11 g des umstehend dargestellten Oxynaphtochinons allmählich eingetragen. Das Oxynaphtochinon löste sich nach und nach, zuletzt beim Erwärmen auf. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei eine hellgelbe blättrige Masse sich abschied vom Schmelzpunkt 117—120°. Durch Kochen mit Tierkohle und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wurde das Präparat gereinigt. Goldglänzende Blättchen aus Alkohol. Konstanter Schmelzpunkt 130°. Löslich in heißem Wasser. Mit Natronlauge entsteht Rotfärbung unter Bildung des intensiv rot gefärbten Natriumsalzes des Oxynaphtochinons.

0,1975 g gaben 0,4830 CO_2 und 0,0692 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O_4$:	Gefunden:
C: 66,66	66,70
H: 3,70	3,89.

Zum Beweis, daß lediglich Oxynaphtochinonacetat bei der Behandlung von Oxynaphtochinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entstanden war, wurde das Präparat mit methylalkoholischem Kali übergossen. Dauer der Einwirkung: $^1/_2$—1 Stunde. Die Reaktionsmasse färbte sich dabei leuchtend rot. Dann wurde in Wasser gegossen und angesäuert mit verdünnter Schwefelsäure. In dicken Flocken schied sich ein gelber Körper ab vom Schmelzpunkt 172 bis 175°. Aus Eisessig umkrystallisiert, stieg dieser auf 186—188°, stimmte also mit dem des Oxynaphtochinons überein.

Oxynaphtochinonacetat aus Oxynaphtochinon und Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

30 g Essigsäureanhydrid, welche 5 g Chlorzink gelöst enthielten, wurden mit 1 g Oxynaphtochinon auf dem Wasserbad auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die bräunlich rote Lösung in Wasser gegossen. Bald schieden sich Flocken ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 130° zeigten und aus Oxynaphtochinonacetat bestanden.

Trioxytoluoltriacetat aus Toluchinon und Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

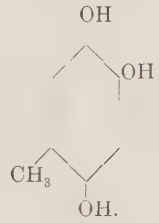
In eine Mischung von 60 g Essigsäureanhydrid und ca. 1,5 cc Schwefelsäure trägt man allmählig 20 g Toluchinon ein. Dabei

steigt die Temperatur auf 50—60°, in welchem Intervall man sie durch Kühlung von außen erhält. Ist alles Chinon eingetragen, so überläßt man das Reaktionsgemisch bis zum nächsten Morgen sich selbst und gießt dann in das drei- bis vierfache Volum Wasser. Ein bräunliches bald erstarrendes Öl scheidet sich ab, welches man durch Krystallisation aus Alkohol leicht reinigen kann. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 114—115°. Weißes Krystallpulver. Die Ausbeute an reinem Trioxytoluoltriacetat beträgt 100 Gewichtsprozente vom Ausgangsmaterial, doch ist sie abhängig von der Reinheit des Chinons. Das Trioxytoluoltriacetat giebt, in konz. Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz eines Tropfens Wasser keine Farbreaktion; (Untersch. vom Oxyhydrochinon).

0,1508 g gaben 0,3216 CO_2 und 0,0750 H_2O,
0,1760 g gaben 0,3776 CO_2 und 0,0870 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6$:	Gefunden:	
	I.	II.
C: 58,64	58,34	58,51
H: 5,26	5,52	5,49.

Trioxytoluol aus dem Acetylderivat durch Verseifung.



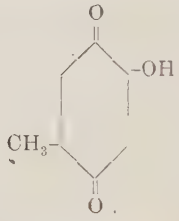
12 g des oben beschriebenen Trioxytoluoltriacetates werden in 15 cc Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von $^1/_2$ cc Schwefelsäure etwa $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Um jede Oxydation des Präparates möglichst hintan zu halten, kann man einen Kohlensäurestrom durch den Apparat leiten. Nach erfolgter Verseifung gießt man das Produkt in eine gesättigte Natriumsulfatlösung ein und zieht öfters mit Essigäther aus. Man trocknet die Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat. Der verdampfte Essigäther hinterläßt ein bräunlich gefärbtes Öl, welches nach einigem Verweilen im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure krystallisiert. Ausbeute

an Rohprodukt theoretisch. Man reinigt dieses durch Krystallisation aus Benzol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt des Trioxytoluols ist 131—132°; bei 125° beginnt es sich braun zu färben. Schief abgeschnittene kleine prismatische Krystalle. Das Trioxytoluol ist leicht löslich in Wasser.

0,1425 g gaben 0,3135 CO_2 und 0,0735 H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_3$:	Gefunden:
C: 60,00	60,00
H: 5,71	5,73.

Oxytoluchinon aus Trioxytoluol durch Oxydation.



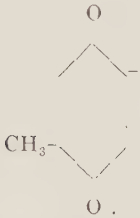
5 g Trioxytoluol (Rohprodukt) werden in der achtfachen Menge Wasser aufgelöst, und dazu eine konzentrierte Eisenchloridlösung ziemlich rasch portionenweise zugegeben. Erst färbt sich auf Zusatz des Oxydationsmittels die Lösung tief dunkel, dann beginnen sich am Rande der Flüssigkeit kleine gelbe Krystallpartikelchen abzuscheiden, welche sich rasch vermehren auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid und zuletzt die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Sollte dies so stark werden, daß die Reaktion dadurch behindert wird, so setzt man noch wenig Wasser hinzu. Giebt man das Oxydationsmittel zu langsam zu, so können sich leicht die dunkel gefärbten Krystalle des Chinhydrons abscheiden, was zu vermeiden ist, da diese nur schwer von Oxydationsmitteln angegriffen werden. Hat der ausgeschiedene Niederschlag eine rein gelbe Farbe angenommen und scheidet sich kein Chinon mehr ab, so ist die Reaktion beendet, was man leicht erkennt. Man muß nun den Niederschlag augenblicklich von der Mutterlauge absaugen, da er sonst in ganz kurzer Zeit vollständig verschmiert. Man wäscht mit wenig Chlornatriumlösung, dann mit Wasser, jedoch nicht zu viel, da das Oxytoluchinon leicht löslich in Wasser ist. Hierauf bringt man den gelben Niederschlag auf Thon und befreit ihn dort gut von anhaftender

Feuchtigkeit. In trockenem Zustand ist das Rohprodukt ein rein gelbes, nicht unangenehm riechendes Krystallpulver. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Das Rohprodukt schmilzt nur 7—10° zu niedrig, ist also schon sehr rein. Um das Chinon in analysenreinem Zustand zu erhalten, trocknet man es vollständig im Vakuum und krystallisiert es dann vorsichtig aus Benzol, dann aus Xylol. Aus letzterem kommt es in glänzenden Blättchen heraus, welche bei 142° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Mit Alkalien bildet es intensivrote, sehr zersetzliche Salze.

0,1630 g gaben 0,3640 CO_2 und 0,0655 H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_3$;	Gefunden:
C: 60,87	60,90
H: 4,34	4,46.

Oxytoluchinonacetat.



Zu einem Gemisch von etwa 12 cc Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ cc Schwefelsäure wurde $^1/_2$ g Oxytoluchinon zugegeben, welches sich mit gelber Farbe und schwacher Wärmeentwicklung sofort darin auflöste. Nach wenigen Minuten wurde das Reaktionsgemisch in wenig Wasser und Eis gegossen, worauf sich ein gelber pulvriger Niederschlag abschied, der aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 75–76° ohne Zersetzung zeigte. Schmale Prismen. Die Lösung des Acetylderivats färbt sich auf Zusatz von Soda sofort tief dunkelrot, ein Zeichen, daß es sehr leicht wieder in seine Komponenten zerfällt. Beim Aufbewahren zersetzt es sich vollständig.

0,1282 g gaben 0,2806 CO_2 und 0,0506 H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_4$:	Gefunden:
C: 60,00	59,70
H: 4,44	4,38.

Tetraoxytoluoltetraacetat.

In ein Gemisch von 30 g Essigsäureanhydrid und 1 cc Schwefelsäure wird 2,5 g trockenes Oxytoluchinon vom Schmelzpunkt 135 bis

136° (Rohprodukt) eingetragen. Die Lösung färbt sich dabei tief dunkelbraun. Nach zweitägigem Stehen gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, welches bald erstarrt. Das erhaltene Acetylderivat wird abgesaugt und aus wenig Methylalkohol, in dem es in der Wärme sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 132—133°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

0,0845 g gaben 0,1724 CO_2 und 0,0380 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8$	Gefunden:
C: 55,56	55,63
H: 4,93	4,99.

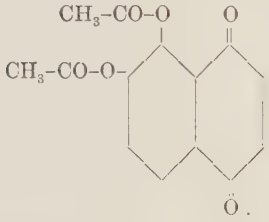
Tetraoxytoluol.

4 g Tetraoxytoluoltetraacetat werden in 20 g Methylalkohol gelöst und, nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Um die Oxydation des Präparates möglichst zu verhindern, verseift man im Kohlensäurestrom. Nach erfolgter Verseifung gießt man in gesättigte Natriumsulfatlösung und zieht häufig mit Essigäther aus. Die ätherischen Auszüge trocknet man mit entwässertem Natriumsulfat. Die wässerige Lösung des Tetraoxytoluols färbt sich auf Zusatz von Natronlauge erst intensiv grün, beim Schütteln schlägt diese Farbe in ein dunkles Blau um. Der abdestillierte Essigäther hinterläßt ein braunes Öl, welches nach Entfernung der letzten Spuren Essigsäure und Essigester zu einer kompakten Masse erstarrt, welche bei 160—162° schmilzt. Das Tetraoxytoluol hat die unangenehme Eigenschaft, daß es sich nur schwer reinigen läßt, indem es in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln sich so leicht löst, daß es sich nur schwer oder gar nicht abscheidet und in einer Anzahl anderer nahezu unlöslich ist. Leicht löst es sich in Wasser, Aceton, Methylalkohol, Chloroform, unlöslich ist es in Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, Xylol und Toluol. Aus letzterem wurde es umkrystallisiert. Es krystallisiert daraus in winzig kleinen Krystallen, welche fest an der Gefäßwand haften. Farbloses Krystallpulver, welches durch Oxydation sich schnell braun färbt. Schmelzpunkt 170—171°.

0,1004 g gaben 0,1996 CO_2 und 0,0478 H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_4$:	Gefunden:
C: 53,85	54,22
H: 5,13	5,29.

Naphtazarindiacetat.



1. Zu einer Lösung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wurde 1 g Naphtazarin zugegeben; der tief gefärbte Körper löste sich sofort darin zu einer gelben Flüssigkeit auf. Nach einiger Zeit wurde in Wasser gegossen, worauf sich gelbe Flocken abschieden, welche aus Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 189° zeigten und aus Naphtazarindiacetat bestanden.

0,1895 g gaben 0,4260 CO_2 und 0,0668 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$:	Gefunden:
C: 61,31	61,31
H: 3,65	3,91.

2. Zu einer Lösung von 5 g Chlorzink in 35 g Essigsäureanhydrid wurden 3,3 g Naphtazarin zugegeben. Das Naphtazarin löste sich in der Flüssigkeit auf, jedoch schied sich bereits aus der Reaktionsmasse ein Teil des gelben Acetylderivates ab. Die Lösung wurde bis auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen und das gelbe Einwirkungsprodukt vom Schmelzpunkt 183° aus Alkohol krystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt, auf 189° stieg. Mit Schwefelsäure übergossen, nahm diese die Farbe des Naphtazarins an, welche beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigung mit Natronlauge in blau umschlug, ein Zeichen, daß das Produkt leicht wieder in Naphtazarin verwandelt wurde.

0,1386 g gaben 0,3116 CO_2 und 0,0460 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$:	Gefunden:
C: 61,31	61,31
H: 3,65	3,66.

Pentaoxynaphtalinpentaacetat.

Um durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zum Pentaoxynaphtalinpentaacetat zu gelangen, verfährt man folgendermaßen: In ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wird fein gepulvertes Naphtazarindiacetat so lange eingetragen, daß beinahe alles gelöst bleibt. Dies Reaktionsgemisch läßt man nun so lange stehen — was oft viele Tage erfordern kann —, bis eine herausgenommene und in Wasser gegossene Probe durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol sich in ein vollständig farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 179° verwandelt. Erhält man dagegen ein schwach gelb gefärbtes Reaktionsprodukt, welches nicht farblos wird, so ist noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, welches von dem gewünschten Einwirkungsprodukt durch Krystallisation nicht zu trennen ist. Man muß dann das Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Gemisch bis zur Vervollständigung der Reaktion weiter stehen lassen. Ist die Reaktion beendet, so erhält man beim Eingießen in Wasser ein schwach bräunlich gefärbtes Reaktionsprodukt, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Farbloses Krystallpulver.

I. 0,1336 g gaben 0,2800 CO_2 und 0,0550 H_2O.
II. 0,1402 g gaben 0,2944 CO_2 und 0,0546 H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_{10}$:	Gefunden: I.	II.
C: 57,42	57,16	57,27
H: 4,30	4,57	4,32.

Trioxynaphtochinon.

2 g Pentaoxynaphtalinpentaacetat wurden mit Alkohol, unter Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure, am Rückflußkühler bis zur Verseifung gekocht. Sofort färbte sich die Flüssigkeit tief dunkel. Nach $^1/_2$stündigem Kochen wurde unterbrochen und das Reaktionsprodukt in einer Schale vorsichtig sodaalkalisch gemacht, um durch die alkalische Lösung die Oxydation zu beschleunigen. Die tief dunkel gefärbte Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein schwarzes Krystallpulver ab, welches in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, diesen eine leuchtend rote Farbe verlieh. Am deutlichsten war dies beim Xylol der Fall; deshalb wurde das schwarze

amorphe Pulver mit Xylol extrahiert. Das verdampfte Xylol hinterließ ein intensiv rot gefärbtes krystallinisches Pulver, vom Schmelzpunkt 195°. Es war leicht löslich in Wasser, sowie den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit Alkalien giebt dieses Präparat, welches sich als Trioxynaphtochinon erwies, sehr schwer lösliche violette Niederschläge.

0,0544 g gaben 0,1156 CO_2 und 0,0157 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5$:	Gefunden:
C: 58,25	57,95
H: 2,91	3,20.

Über die Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

p-Nitrobenzaldehyddiacetat aus p-Nitrotoluol.

Zu einer Lösung von 40 g Essigsäureanhydrid und 15 g Schwefelsäure werden 5 g p-Nitrotoluol und darauf 40 g Eisessig zugefügt. Das Gemisch wird durch äußerliche Kühlung auf 0—10° abgekühlt und während der Dauer der Oxydation auf dieser Temperatur erhalten. Man erreicht dies, wenn man das Gemisch durch eine gut wirkende Turbine in fortwährender Bewegung erhält. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so giebt man nach und nach 10 g gut getrockneter Chromsäure in kleinen Portionen zu. Beim Eintragen der ersten Portion färbt sich die Flüssigkeit rotbraun, welche Farbe jedoch schnell in grün umschlägt. Zugleich beginnt die Temperatur zu steigen, ein Zeichen der beginnenden Reaktion. Im Verlauf von 2 Stunden war alle Chromsäure eingetragen, und es begann eine dicke grüne Schmiere sich abzuscheiden, welche bald die Bewegung des Rührers unmöglich machte. Beim Eingießen in Wasser und Eis schied sich ein feinpulviger weißer Niederschlag aus der grünen wässerigen Lösung ab, welcher den unregelmäßigen Schmelzpunkt von 122° zeigte; das der Hauptsache nach aus p-Nitrobenzaldehyddiacetat bestehende Produkt erhielt noch p-Nitrobenzoesäure beigemengt, welche man durch Digerieren mit kalter Sodalösung entzieht. Als Reaktionsprodukt blieben 6 g p-Nitrobenzaldehyddiacetat zurück, was 66% der Theorie entspricht. Durch Krystallisation aus Alkolhol gereinigt. Prismen vom Schmelzpunkt 125°.

0,1945 g gaben 0,3720 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,1925 g gaben 10,4 cc Stickgas bei 13° und 722 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
C: 52,17	52,16
H: 4,35	4,41
N: 5,53	5,92.

Eine Probe des Acetylderivates mit konz. Schwefelsäure verseift, ließ Essigsäuregeruch wahrnehmen. Auf Zugabe von Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin fiel das leuchtend rot gefärbte Phenylhydrazon des p-Nitrobenzaldehyds in dicken Flocken aus.

o-Nitrobenzaldehyddiacetat.

Unter starkem Umrühren mit der Turbine werden 90 g Essigsäureanhydrid mit 15 g Schwefelsäure vermischt, auf 5° abgekühlt und dazu 10 g o-Nitrotoluol und 30 g Eisessig hinzugefügt. Nach und nach trägt man darauf bei einer Temperatur von 5—12° 10 g Chromsäure in kleinen Portionen ein, doch bricht man den Versuch nicht ab, wenn alles eingetragen ist, sondern läßt zur Vervollständigung der Reaktion die Chromsäure 6—7 Stunden auf das o-Nitrotoluol wirken. Dann gießt man in Eis und Wasser ein. Die grüne wässerige Lösung wird ausgeäthert, der ätherische Auszug entsäuert und der Äther verdampft. Als Rückstand erhält man ein braunes Öl, welches nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator Krystalle von o-Nitrobenzaldehyddiacetat absetzt, doch ist stets noch unverändertes Ausgangsmaterial in dem Reaktionsprodukt vorhanden, ein Zeichen, daß das o-Nitrotoluol nicht überaus leicht angegriffen wird. Die Ausbeute an Diacetat beträgt ungefähr 3—4 g. Man krystallisiert aus hochsiedendem Ligroin um. Prismen, vom Schmelzpunkt 87—88°. Eine Probe mit Schwefelsäure verseift, giebt mit Aceton und verdünnter Natronlauge die Indigoreaktion.

0,2094 g gaben 0,4003 CO_2 und 0,0828 H_2O.
0,2663 g gaben 14,0 cc Stickgas bei 20° und 719 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
C: 52,17	52,13
H: 4,35	4,39
N: 5,53	5,67.

o-Nitrobenzaldehyddiacetat aus o-Nitrobenzaldehyd und Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Um das durch Oxydation von o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Acetylderivat zu identifizieren, wurde eine Probe von o-Nitrobenzaldehyd in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingetragen. Es trat dabei eine lebhafte Wärmeentwicklung auf. Beim Eingießen in Wasser fiel ein körniger Niederschlag vom Schmelzpunkt 82°, der durch Krystallisation aus hochsiedendem Ligroin gereinigt wurde. Dicke Prismen vom Schmelzpunkt 87—88°. Das Produkt erwies sich mit dem aus o-Nitrotoluol erhaltenen als vollkommen identisch.

0,0990 g gaben 5,0 cc Stickgas bei 10° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
N: 5,53	5,73.

Acetylierung von p-Kresol.

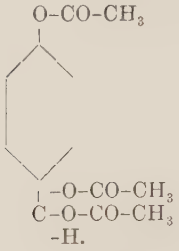
Zu einer Mischung von 100 g p-Kresol und 130 g Essigsäureanhydrid wurden 2 — 3 Tropfen Schwefelsäure zugefügt. Sofort trat eine schwachrote Fluorescenz auf und eine bedeutende Wärmeentwicklung machte sich bemerkbar. Es wurde mit Wasser gekühlt und dann weitere 5—6 cc Schwefelsäure zugegeben. Nach kurzer Zeit wurde in Wasser gegossen, worauf sich ein farbloses Öl[1]) abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Der verdampfte Äther hinterließ dieses Öl, welches bei 208—209° konstant als wasserhelle Flüssigkeit destillierte. Die Analysenzahlen zeigen, daß p-Kresylacetat vorliegt.

0,3438 g gaben 0,9068 CO_2 und 0,2090 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:	Gefunden:
C: 72,00	71,93
H: 6,66	6,72.

[1]) Vergleiche: *Fuchs*, Ber. 2. 626, welcher den gleichen Körper nur als gelbes Öl erhielt.

p-Oxybenzaldehydtriacetat.



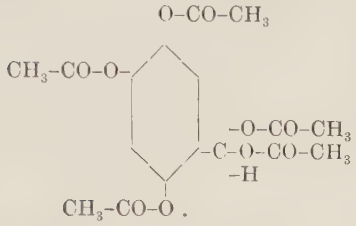
In eine Mischung von 80 g Essigsäureanhydrid, 15 g Schwefelsäure, 5 g p-Kresylacetat und 50 g Eisessig wurden nach und nach 10 g getrocknete Chromsäure eingetragen. Die Turbine hielt die Masse in steter Bewegung, die Temperatur wurde zwischen 5—10° gehalten. Nach 2—3stündiger Einwirkung wurde in Eis und Wasser gegossen. Ein körniger feiner Niederschlag schied sich allmählich nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids ab in der Menge von 1,5—2 g. p-Oxybenzoesäure wurde nicht beobachtet. Sollte sich das Reaktionsprodukt nicht in fester Form abscheiden, so muß man genau ausäthern, wie beim o-Nitrobenzaldehyddiacetat. Der ausgefallene Niederschlag von p-Oxybenzaldehydtriacetat zeigte den Schmelzpunkt von 87°. Er wurde gereinigt durch Krystallisation aus Methylalkohol, dann aus hochsiedendem Ligroin. Breite, schief abgeschnittene Prismen vom Schmelzpunkt 93—94°.

I: 0,1166 g gaben 0,2500 CO_2 und 0,0563 H_2O.
II: 0,1590 g gaben 0,3445 CO_2 und 0,0770 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C: 58,65	58,47	58,81
H: 5,26	5,36	5,38.

1,5 g dieses Diacetates wurden durch Kochen mit 5%iger Salzsäure verseift. Beim Abkühlen schied sich der p-Oxybenzaldehyd in flockiger Form ab vom Schmelzpunkt 115°. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde mit Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es schied sich das Phenylhydrazon des p-Oxybenzaldehyds ab, welches durch den Schmelzpunkt von 177° identifiziert wurde.

Trioxybenzaldehydpentaacetat.



4 g Trioxytoluoltriacetat werden in 30 g Essigsäureanhydrid gelöst und dazu eine Mischung von 30 g Essigsäureanhydrid und 10 g Schwefelsäure hinzugefügt. Mit der Turbine wird flott gerührt und die Temperatur auf $5-10^0$ gehalten. In kleinen Portionen trägt man nun 8 g Chromsäure ein. Die Oxydation ist in 1 bis 2 Stunden beendet; durch längeres Verweilen in der Oxydationslösung wird das Trioxytoluoltriacetat leicht zerstört. Beim Eingießen in Wasser und Eis scheidet sich ein gelblicher halbfester Körper ab. Man äthert aus, entsäuert den Äther mit Soda und trocknet ihn mit Chlorcalcium. Beim Abdestillieren hinterbleibt ein gelbes Öl, welches rasch erstarrt. In Alkohol gelöst, krystallisiert das Oxydationsprodukt daraus in weißen filzigen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 130^0 liegt. Die Ausbeute ist sehr schlecht, höchstens $^1/_2$ g an reinem Material; das Molekül der Verbindung ist augenscheinlich durch die vielen Hydroxylgruppen sehr leicht angreifbar geworden und wird leicht vollständig verbrannt.

0,1255 g gaben 0,2464 CO_2 und 0,0534 H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}$:	Gefunden:
C: 53,54	53,54
H: 4,46	4,72.

Trioxybenzaldehydpentaacetat aus Trioxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Nach *Gattermann*'s Aldehydsynthese[1]) wurde, wie dort näher beschrieben, der Trioxybenzaldehyd aus Oxyhydrochinon durch Blausäureanlagerung dargestellt. Um ihn mit dem durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat erhaltenen Trioxybenzaldehyd unbekannter Kon-

[1]) *Gattermann*, Ber. 32, 288.

stitution vergleichen zu können, mußte er ins Acetylderivat verwandelt werden. Eine Probe des Aldehydes wurde also in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingebracht und die Lösung nach kurzem Stehen in Wasser gegossen. Es schieden sich weiße Krystalle ab, welche aus Alkohol in filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° krystallisierten. Im Schmelzpunkt also, sowie im äußeren Habitus stimmte dies Acetylderivat vollkommen mit dem durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat erhaltenen überein.

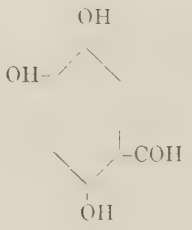
0,1756 g gaben 0,0756 H_2O und 0,3452 CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_{10}$:	Gefunden:
C: 53,54	53,61
H: 4,46	4,78.

Trioxybenzaldehydphenylhydrazon.

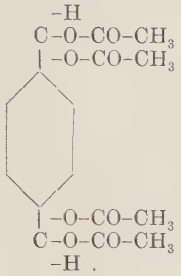
Um jeden Zweifel an der Identität beider Trioxybenzaldehyde zu beseitigen, wurde, wie folgt, noch das Phenylhydrazon dargestellt und verglichen.

1 g des durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat erhaltenen Trioxybenzaldehydpentaacetates wurde mit 10—15%iger Schwefelsäure so lange gekocht, bis sich die entstandenen Öltropfen gelöst hatten, was jedoch nur unter teilweiser Zersetzung und Dunkelfärbung des Präparates geschah. Die Lösung wurde ausgeäthert, und der tief braun gefärbte Rückstand aus Wasser krystallisiert. Als das Präparat den Schmelzpunkt 205° zeigte, wurde es in Wasser gelöst und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Der ausfallende Niederschlag des Phenylhydrazons wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den für dies Phenylhydrazon angegebenen Schmelzpunkt von 200° unter Dunkelfärbung. Damit war bewiesen, daß durch Oxydation von Trioxytoluoltriacetat der Aldehyd entsteht von der Konstitution:



und daß folglich dem zu Grunde liegenden Trioxytoluol ebenfalls analoge Konstitution zukommt.

Terephtalaldehydtetraacetat.



100 g Essigsäureanhydrid, 15 g Schwefelsäure, 50 g Eisessig und 3,3 g p-Xylol werden unter gutem Umrühren mit der Turbine vermischt und dazu 10 g Chromsäure nach und nach zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird durch äußere Kühlung auf 5—10° gehalten. Die Oxydation dauert 4—5 Stunden. Die Chromsäure wird sofort angegriffen und die Temperatur steigt bei jedesmaligem Eintragen derselben. Gegen Ende der Reaktion beginnt die grüne Schmiere sich abzuscheiden. Beim Eingießen in Wasser fällt ein feinpulvriger weißer Niederschlag aus in der Menge etwa von $5^1/_2$ g. Der unregelmäßige Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 105—140°. Aus Alkohol, in welchem das Acetylderivat nur schwer löslich ist, krystallisiert es in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 164°.

0,1348 g gaben 0,2805 CO_2 und 0,0650 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_8$:	Gefunden:
C: 56,80	56,65
H: 5,32	5,35.

Terephtalaldehyd aus Terephtalaldehydtetraacetat.

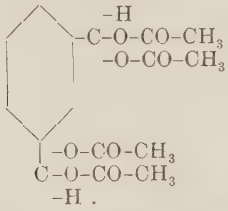
2 g des bei 164° schmelzenden Terephtalaldehydtetraacetates wurden mit 15 cc verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die anfänglich entstehenden Öltropfen sich gelöst hatten. Beim Abkühlen schieden sich aus der Flüssigkeit lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln ab, welche abgesaugt und sofort mit Dampf destilliert wurden. Bald setzten sich im Kühler die langen, weißen Nadeln von Terephtalaldehyd ab; sie erfüllten zuletzt breiartig das Destillat. Der Schmelz-

punkt des Präparates lag bei 115—116°, stimmte also mit dem für Terephtalaldehyd angegebenen überein.

0,1921 g gaben 0,5038 CO_2 und 0,0797 H_2O.

Berechnet für $C_8H_6O_2$:	Gefunden:
C: 71,64	71,52
H: 4,48	4,57.

Isophtalaldehydtetraacetat.



In eine Lösung von 100 g Essigsäureanhydrid, 15 g Schwefelsäure, 46 g Eisessig und 2,5 g m-Xylol werden nach und nach, unter fortwährendem Umrühren mit der Turbine, 9 g Chromsäure eingetragen. Die Chromsäure wird sofort angegriffen, die Reaktionstemperatur hält man auf 5—10°. Nach 4—5stündiger Einwirkung wurde unterbrochen und in viel Eiswasser gegossen. Nach und nach schied sich ein feinkörniger Niederschlag ab von Isophtalaldehydtetraacetat; Schmelzpunkt 93°. Die erhaltene Ausbeute entsprach 40 bis 50% der Theorie. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte das Acetylderivat den konstanten Schmelzpunkt von 101°. Farblose Prismen.

0,1330 g gaben 0,2775 CO_2 und 0,0645 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_8$:	Gefunden:
C: 56,80	56,90
H: 5,32	5,38.

Isophtalaldehyd aus Isophtalaldehydtetraacetat.

3—4 g reines Isophtalaldehydtetraacetat wurden mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis eine klare Lösung entstanden war. Beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche sich bei der Verseifung ein wenig gebräunt hatte, schieden sich lange, hellbraune Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllten. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und sofort im Dampfstrom destilliert, worauf der Aldehyd bereits im Kühler aus dem Destillate

in langen, farblosen Nadeln sich abschied. Die abgesaugten Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 89°, welcher mit dem von *V. Meyer* für Isophtalaldehyd angegebenen übereinstimmt.

0,1255 g gaben 0,3295 CO_2 und 0,0510 H_2O.

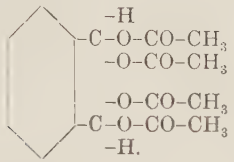
Berechnet für $C_8H_6O_2$:	Gefunden:
C: 71,64	71,61
H: 4,48	4,51.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Isophtalaldehyd nach *V. Meyers* Angabe in das Dioxim übergeführt, dessen Schmelzpunkt von 180° ebenfalls mit dem dort angegebenen übereinstimmte.

0,1030 g gaben 15,4 cc Stickgas bei 14° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2$:	Gefunden:
N: 17,06	17,17.

Phtalaldehydtetraacetat.



100 g Essigsäureanhydrid werden mit 30 g Eisessig, 15 g Schwefelsäure und 5 g o-Xylol vermischt. In diese Flüssigkeit, welche gut gekühlt und mit der Turbine gerührt wird, trägt man allmählig in kleinen Portionen 15 g Chromsäure ein. Sofort beginnt die Flüssigkeit sich grün zu färben und die Temperatur beginnt zu steigen. Man hält sie in dem Intervall von 5—12° und oxydiert in dieser Weise 6—8 Stunden. Gegen Ende des Versuches scheiden sich zähe grüne Massen ab, welche die Reaktion behindern. Sollte dies zu früh eintreten, so fügt man noch etwas Essigsäureanhydrid hinzu. Nach beendigter Reaktion gießt man in viel Eiswasser. Es fällt ein gelbliches Öl aus der grünen wässerigen Lösung aus, das nach einigem Stehen teilweise krystallinisch erstarrt. Man saugt die wässerige Lösung ab und trennt die Krystallmasse von dem anhaftenden gelben Öl durch Aufstreichen auf Thon oder scharfes Absaugen. Man erhält so ein beinahe farbloses Krystallpulver in der Menge von 1,5 g. In wenig Methylalkohol gelöst, krystallisiert das Phtalaldehydtetraacetat in kleinen Krystallen, welche den konstanten Schmelz-

punkt von 132—133° zeigen. Enthält das o-Xylol noch isomere Xylole beigemengt, so wird dieser Schmelzpunkt nicht ganz erreicht.

0,1807 g gaben 0,3746 CO_2 und 0,0890 H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_8$:	Gefunden:
C: 56,80	56,54
H: 5,32	5,47.

Äthert man die grüne wässerige Lösung aus, entsäuert mit Soda und destilliert den Äther ab, so erhält man ein braun gefärbtes Öl, welches einen aromatischen Geruch besitzt und nach längerem Stehen noch kleine Mengen von Phtalaldehydtetraacetat absetzt.

Phtalaldehyd.

Zur Verseifung von Phtalaldehydtetraacetat verwendet man das einmal aus Methylalkohol krystallisierte Rohprodukt. Man verfährt dabei so, daß man etwa 4 g Acetylderivat in einem Kolben mit 5%iger Schwefelsäure übergießt und nun direkt das Gemisch mit Dampf destilliert. Man darf jedoch das Gefäß, in welchem sich das Acetylderivat befindet, nur mit einer kleinen untergesetzten Flamme erhitzen, da das Acetylderivat sowohl als der Aldehyd sehr empfindlich sind. Man erhält ein ganz schwach gelblich gefärbtes Destillat, welches keine Spur von Krystallen[1]) absetzen darf. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis eine aufgefangene Probe des Destillates mit Ammoniak und einem Überschuß von Essigsäure versetzt, nur noch eine ganz schwache Blaufärbung zeigt. Zwecks Isolierung des Aldehydes wird nun das wässerige Destillat mit Natriumsulfat gesättigt und so lange mit Essigäther ausgezogen, bis eine Probe mit Ammoniak und Essigsäure nur noch schwache Reaktion giebt. Die ätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Die letzten Mengen Essigäther verdampft man im Vakuum, dann krystallisiert der Aldehyd in centimeterlangen Prismen und Krusten, welche von Verunreinigungen noch etwas schwach gelblich gefärbt sind. Man löst sie in einem Gemisch von ziemlich viel hochsiedendem und niedrigsiedendem Ligroin vorsichtig auf und verjagt das überschüssige Lösungsmittel mit dem Windrad. Plötzlich trübt sich die Flüssigkeit und erfüllt sich mit

[1]) Diese würden eine Verunreinigung des Präparates mit Terephtalaldehyd bedeuten.

feinen Nadeln von chemisch reinem Phtalaldehyd. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 55—56°. Es zeigt eine schwach gelbliche Farbe.

0,1013 g gaben 0,2662 CO_2 und 0,0418 H_2O.

Berechnet für $C_8H_6O_2$:	Gefunden:
C: 71,64	71,68
H: 4,48	4,58.

Eine kleine Menge Phtalaldehyd wurde in Wasser gelöst und mit Chromsäure versetzt. Am andern Morgen hatten sich einige Krystalle abgeschieden, welche unter Gasentwicklung und Zersetzung unregelmäßig bei 197° schmolzen und sich in Soda und in wenig Wasser glatt auflösten. Bei vorsichtigem Erhitzen im Röhrchen wurde ein Sublimat in langen Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 128—129°, dem Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids. Mit Resorcin und einem Tropfen Schwefelsäure erwärmt, entstand deutliche Fluoresceïnbildung, deutlich sichtbar beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ammoniak. Der Phtalaldehyd war also zu reiner Phtalsäure oxydiert worden.

Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Phtalaldehyd.

0,6 g Phtalaldehyd wurden in 20—30 cc Wasser gelöst, und die siedende Lösung mit einer ebenfalls siedend heißen Hydroxylaminlösung versetzt. Die letztere wurde erhalten, indem die 4- bis 5fache theoretische Menge salzsaures Hydroxylamin mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Soda versetzt wurde, so daß sich kein Alkali in der Lösung befand. Beim Vermischen der Lösungen trat vorübergehend eine Dunkelfärbung auf, doch wurde die Flüssigkeit bald hellgelb und klar durchsichtig. Während dieser Operation muß man die Reaktionsmasse stets in lebhaftem Sieden erhalten. Nach kurzer Zeit begann ein feiner, weißer Niederschlag des Einwirkungsproduktes sich abzuscheiden. Nach $^1/_2$stündigem Kochen wurde unterbrochen und die Lösung abgekühlt. Die sich abscheidenden, feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln wurden abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen krystallisierten feine, weiße Nadeln aus. Schmelzpunkt 251° unter Zersetzung. Das Produkt ist unlöslich in Soda, löslich in ätzendem Alkali, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt wird.

I. 0,0966 g gaben 15,4 cc Stickgas bei 17° und 714 mm.
II. 0,1036 g gaben 0,2251 CO_2 und 0,0353 H_2O.
III. 0,1072 g gaben 0,2338 CO_2 und 0,0384 H_2O.

Berechnet auf das Dioxim $C_8H_8N_2O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C: 58,54		59,26	59,48
H: 4,87		3,78	3,98
N: 17,06	17,36.		

Berechnet auf die um 2 H ärmere Verbindung $C_8H_6O_2N_2$:
C: 59,26
H: 3,70
N: 17,29.

0,1 g dieses Einwirkungsproduktes wurde mit 5%iger Schwefelsäure übergossen, und das Gemisch mit Dampf destilliert. Im Destillate konnte jedoch keine Spur von Phtalaldehyd nachgewiesen werden.

Zum Schlusse möge noch erwähnt sein, daß einige andere Verbindungen, nämlich Chinaldin, Kreosol und Zimmtsäureester, unter gleichen Bedingungen wie oben oxydiert wurden, hier jedoch ein glatter Oxydationsverlauf nicht erzielt werden konnte.